Münster 1929 No 6 Phil. Diss

Physik

Ueber Versuche, den Halleffekt in Silberjodid nachzuweisen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. Westf.

vorgelegt von

August Brinkmann

aus Neesen, Kr. Minden

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1929.

Dekan: Herr Prof. Dr. Münscher.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt.

1 9 2 9

Buchdruckerei Ferdinand Althoff, Münster i. Westf.

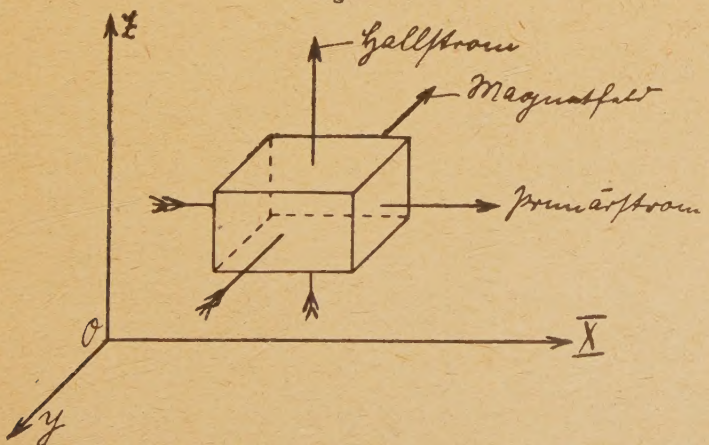
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

§ 1. Einleitung.
§ 2. Die Herstellung der Präparate.
§ 3. Die Versuchsanordnung.
§ 4. Die Ausführung der Messungen.
§ 5. Die Messungen.

§ 1. Einleitung. Alle Versuche, bei Elektrolyten den Halleffekt nachzuweisen, sind bisher gescheitert. Zwar glaubte Bagard[1]) einen positiven Effekt bei $ZnSO_4$ = und $CuSO_4$ = Lösungen gefunden zu haben; die sorgfältigen Untersuchungen von Roiti[2]) und Florio[3]) konnten aber dies Ergebnis nicht bestätigen. Veranlaßt durch die widersprechenden Ergebnisse dieser experimentellen Arbeiten, erforschte Donnan[4]) die Frage theoretisch und entschied sie zugunsten von Roiti und Florio durch den Nachweis, daß der Effekt nicht in dem zur Zeit meßbaren Bereich liegt.

Da die Theorie von Donnan die Grundlage der vorliegenden Arbeit bildet, möge sie kurz wiedergegeben werden. Der Primärstrom fließe in Richtung der positiven

Figur 1



X-Achse, und das Magnetfeld wirke in Richtung der negativen Y-Achse. Die Stromlinien des Primärstromes werden als gerade, und das Magnetfeld wird überall als gleichförmig angenommen. Die Wirkung der ponderomotorischen Kräfte

des Magnetfeldes auf die sich bewegenden Ionen wird sowohl positive als auch negative Ionen in die positive Richtung der Z-Achse lenken und ihnen so Geschwindigkeitskomponenten in dieser Richtung erteilen. Da die Geschwindigkeiten der beiden Ionenarten im allgemeinen verschieden sind, so wird die Trennung der positiven und negativen Ladungen ein Potentialgefälle in Richtung der Z-Achse hervorrufen. Diese Potentialdifferenz wird die Geschwindigkeit der beiden Ionenarten wieder gleichzumachen suchen. Die Bewegung der beiden Ionenarten mit gleicher Geschwindigkeit in Richtung OZ wird ein Wachsen der Konzentration in dieser Richtung bedingen. Infolge der auf diese Weise hervorgerufenen Zunahme des osmotischen Druckes wird eine Rückbewegung des dissoziierten und des nicht dissoziierten Salzes erfolgen. Ein Gleichgewicht wird erst eintreten, wenn der Ionenfluß in Richtung OZ, der von den drei erwähnten Größen — der ponderomotorischen Kraft des Magnetfeldes, der Potentialdifferenz und dem den Rückfluß der Ionen bestimmenden osmotischen Druck — herrührt, dem Rückfluß des nicht dissoziierten Anteils unter Einwirkung seines osmotischen Druckes gleich wird. Nach Herstellung des Gleichgewichts wird mithin der ganze Ionenstrom wiederum parallel zur OX-Achse verlaufen, und die Aequipotentialflächen werden eine Drehung ausgeführt haben. Ist $\frac{de}{dz}$ das längs der Z-Achse entstehende Potentialgefälle, $\frac{d\pi}{dx}$ das des Primärstroms längs der X-Achse, ε die Elektrizitätsmenge pro Grammäquivalent ionisierter Materie, ω Valenz eines Ions, H die magnetische Feldstärke, sind u, v die Gechwindigkeiten in cm/sec, die unter Krafteinheit von einem Gramm-Molekül positiver und negativer ionischer Materie erreicht werden, bezeichnen wir ferner mit R die Gaskonstante, mit t die Temperatur, mit G die Geschwindigkeit, die unter Krafteinheit von einem Gramm-Molekül des undissoziierten Salzes erreicht wird, mit c die Konzentration des dissoziierten, mit $\Phi(c) = C$ die des undissoziierten Salzes, so stellt Donnan für jede Ionenart die Gleichung auf:

$$\frac{\omega^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot c}{2} \cdot u^2 H \frac{d\pi}{dx} + \frac{\omega \cdot \varepsilon \cdot c}{2} \cdot u \frac{de}{dz} + \frac{u R t}{2} \frac{dc}{dz} + G \cdot R \cdot t \cdot \frac{dC}{dz} = 0$$

$$\frac{\omega^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot c}{2} \cdot v^2 \cdot H \frac{d\pi}{dx} - \frac{\omega \cdot \varepsilon \cdot c}{2} \cdot v \frac{de}{dz} + \frac{v R t}{2} \frac{dc}{dz} + G \cdot R \cdot t \cdot \frac{dC}{dz} = 0$$

Da $C = \Phi(c)$, so ist $\frac{dC}{dz} = \Phi'(c) \cdot \frac{dc}{dz}$. Durch eine leichte Umformung erhält man:

$$\frac{de}{dz} = -\omega \cdot \varepsilon \cdot u \cdot H \frac{d\pi}{dx} - \frac{R\,t}{\omega \cdot \varepsilon \cdot c} \frac{dc}{dz} - \frac{GRt \cdot 2}{\omega \cdot \varepsilon \cdot c \cdot u} \cdot \Phi'(c) \frac{dc}{dz}$$

$$\frac{de}{dz} = +\omega \cdot \varepsilon \cdot v \cdot H \frac{d\pi}{dx} + \frac{R \cdot t}{\omega \cdot \varepsilon \cdot c} \cdot \frac{dc}{dz} + \frac{GR \cdot t \cdot 2}{\omega \cdot \varepsilon \cdot c \cdot v} \cdot \Phi'(c) \frac{dc}{dz}$$

oder: $$\frac{de}{dz} = -\omega \cdot \varepsilon \cdot u \cdot H \frac{d\pi}{dx} - \frac{R\,t}{\omega \cdot \varepsilon \cdot c} \cdot \frac{dc}{dz} \left(1 + \frac{2G\Phi'(c)}{u}\right)$$

$$\frac{de}{dz} = +\omega \cdot \varepsilon \cdot v \cdot H \frac{d\pi}{dx} + \frac{R\,t}{\omega \cdot \varepsilon \cdot c} \frac{dc}{dz} \left(1 + \frac{2G\Phi'(c)}{v}\right)$$

Setzt man nun $1 + \frac{2G\Phi'(c)}{u} = L$ und $1 + \frac{2G\Phi'(c)}{v} = M$ und dividiert die entsprechende Gleichung durch L und M, so gehen die beiden Gleichungen über in:

$$\frac{1}{L}\frac{de}{dz} = -\frac{\omega \cdot \varepsilon \cdot u}{L} \cdot H \cdot \frac{d\pi}{dx} - \frac{R\,t}{\omega \cdot \varepsilon \cdot c} \cdot \frac{dc}{dz}$$

$$\frac{1}{M}\frac{de}{dz} = +\frac{\omega \cdot \varepsilon \cdot v}{M} \cdot H \frac{d\pi}{dx} + \frac{R\,t}{\omega \cdot \varepsilon \cdot c} \cdot \frac{dc}{dz}$$

Die Addition ergibt:

$$\frac{de}{dz} = \omega \cdot \varepsilon \frac{L\,v - M\,u}{L + M} \cdot H \frac{d\pi}{dx}$$

oder, da die Stromdichte $I = -\frac{\omega^2 \varepsilon^2 c}{2}(u + v)\frac{d\pi}{dx}$,

$$\frac{de}{dz} = \frac{2}{\omega \cdot \varepsilon \cdot c} \frac{1}{L + M} \frac{M\,u - L\,v}{u + v} \cdot H \cdot I \cdot$$

Für einen vollständig dissoziierten Elektrolyten wird $L = 1$ und $M = 1$, so daß schließlich $\frac{de}{dz} = \omega \cdot \varepsilon \cdot \frac{v - u}{2} H \frac{d\pi}{dx}$

oder $$\frac{de}{dz} = \frac{1}{\omega \cdot \varepsilon \cdot c} \frac{u - v}{u + v} \cdot H \cdot I \cdot$$

Nach der Integration wird

$$e = \omega \cdot \varepsilon \cdot \frac{v-u}{2} H \frac{d\pi}{dx} (z_2 - z_1) \qquad (1)$$

oder $$e = \frac{1}{\omega \cdot \varepsilon \cdot c} \cdot \frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{H \cdot i}{d} \qquad (2)$$

wo e die Gesamtpotentialdifferenz ist, die in Richtung der positiven Z-Achse gemessen wird, d die Schichtdicke in Richtung des Magnetfeldes und i die Primärstromstärke ist. Für die Konstanz des Halleffektes erhält man den Wert:

$$\frac{e \cdot d}{i \cdot H} = \frac{1}{\omega \cdot \varepsilon \cdot c} \cdot \frac{u-v}{u+v} = \text{const.} = R$$

Diese Konstante R nennt man den Rotationskoeffizienten. Nach (1) ist ferner der Quotient

$$\frac{e}{z} \Big/ \frac{\pi}{x} : H = \omega \cdot \varepsilon \frac{v-u}{2} = D$$

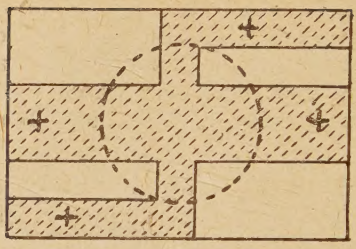
gleich dem halben Geschwindigkeitsüberschuß der einen Ionenart gegenüber der andern. Man kann also bei vollständiger Dissoziation entweder, wenn dieser Koeffizient D bekannt ist, die Geschwindigkeitsdifferenz der beiden Ionenarten oder umgekehrt, wenn die Geschwindigkeiten bekannt sind, den zu erwartenden Halleffekt berechnen.

Da bei gelösten Elektrolyten v und u nicht allzuverschieden voneinander sind, so ist die zu erwartende EMK des Halleffektes zu klein, als daß sie mit unseren heutigen Hilfsmitteln beobachtet werden kann. Es schien aber möglich, den Halleffekt bei einem festen Salz zu beobachten, das nur einseitige Ionenwanderung zeigt, wo also v=o ist. Von den vielen Salzen, die in Frage kommen, glaubte ich am ehesten mit Silberjodid zum Ziele gelangen zu können; denn 1. ist seine Leitfähigkeit eine verhältnismäßig große, so daß man den Primärstrom großmachen kann, was von unschätzbarem Vorteil für die Messung des Hallstromes ist, und 2. leitet es nach Tubandt[5]) rein elektrolytisch und zeigt sehr ausgeprägt die einseitige Ionenwanderung der Ag-Ionen. Und schließlich, wenn es gelingen sollte, den Halleffekt zu messen, so wäre es möglich, die Geschwindigkeit des Ag-Ions zu berechnen und diesen Wert mit dem von Tubandt[6]) auf anderem Wege gefundenen zu vergleichen. Aus Ueberführungsversuchen hat Tubandt unter der Annahme der vollständigen Dissoziation eine untere Grenze der

Geschwindigkeit[6]) für das Ag-Ion in AgJ zu $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm/sec bei 145° und zu $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ cm/sec bei 550° berechnet. In Wirklichkeit müssen die Silberionen eine wesentlich größere Wanderungsgeschwindigkeit haben. Da das Salz offenbar nicht vollständig dissoziiert sein kann, so wird die wahre Wanderungsgeschwindigkeit in entsprechendem Verhältnis größer sein.

§ 2. Die Herstellung der Präparate. Um das Silberjodid in einer möglichst dünnen Schicht zu erhalten, wurde auf einer Glasplatte ein Silberspiegel nach dem Böttger'schen Verfahren[7]) niedergeschlagen. Die zu versilbernden Glasplatten wurden auf 6×9 cm geschnitten und die Kantenflächen abgeschliffen, damit das nach der Versilberung an ihnen haftende Silber leicht und restlos entfernt werden konnte. Zwei vorher sehr sorgfältig gereinigte Platten wurden aneinandergelegt, damit nur eine Seite versilbert wurde, und aufrecht in ein Becherglas gestellt. Die Flüssigkeit wurde während der Reaktion in Bewegung gehalten. Nachdem sich eine regelmäßig fest anhaftende Silberschicht gebildet hatte, wurden die Platten durch Spülen in destilliertem Wasser von dem anhaftenden losen Silber befreit und getrocknet. Durch Hineinbringen der Platten in Joddämpfe wurde die ganze Schicht in AgJ umgewandelt. Mit diesem Verfahren erhielt ich eine sehr regelmäßige Schicht, deren Dicke zwischen $2{,}4—5{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm variierte. Die Dicke wurde dadurch bestimmt, daß die Glasplatte mit und ohne Silberjodidschicht gewogen, und dann aus dem absoluten und spezifischen Gewichte und der Fläche die Dicke berechnet wurde. Es wurde nur bei rotem Licht jodiert und die fertigen Präparate im Dunkeln aufbewahrt, damit die Ausscheidung von Jod möglichst unterbunden war; denn bekanntlich ist freies Jod ein störender Faktor des Leitvermögens[8]). Den so hergestellten Präparaten wurde die Form eines Kreuzes gegeben[9]), Fig. 2, damit der Strom in dem zwischen den Magnetpolen liegenden Teile der Schicht gleichmäßig und geradlinig fließt. Baedecker hat die Schicht in Richtung der Stromlinien auch noch geritzt, um den Strom zwischen den Polen noch mehr zusammenzuhalten, was ich aber wegen der Empfindlichkeit der Schicht, die sehr weich und in bezug auf Rißbildung, die den spezifischen Widerstand bis zur Unbrauchbarkeit des Präparates ändern kann, sehr empfänglich ist, vermieden habe. An

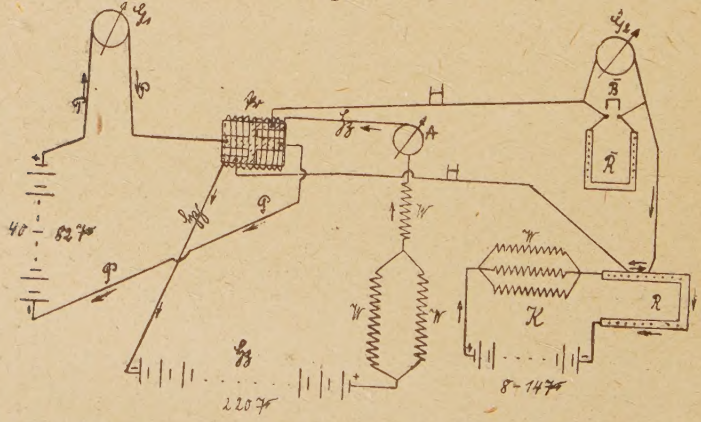
Figur 2



den mit einem Kreuz versehenen Stellen der Fig. 2 wurden 1 cm breite Silberelektroden mit Messingklammern aufgesetzt.

§ 3. Die Versuchsanordnung. Sie ist schematisch durch Fig. 3 dargestellt. Den Primärstrom P lieferte eine Akkumulatorenbatterie von 40—80V.; er wurde mit einem Drehspulengalvanometer G 1 mit Fernrohr und Skala gemessen. Zur Messung des Hallstromes diente ein Drehspulengalvanometer G 2 mit der Empfindlichkeit $5{,}5 \cdot 10^{-11}$ pro Skt. auf 1 m Entfernung. Durch Parallelschalten mit einem Präzisionswiderstand konnte die Empfindlichkeit beliebig variiert werden. Der vor dem Einschalten des Elektromagneten vorhandene Querstrom, der durch Unsymmetrie der

Figur 3

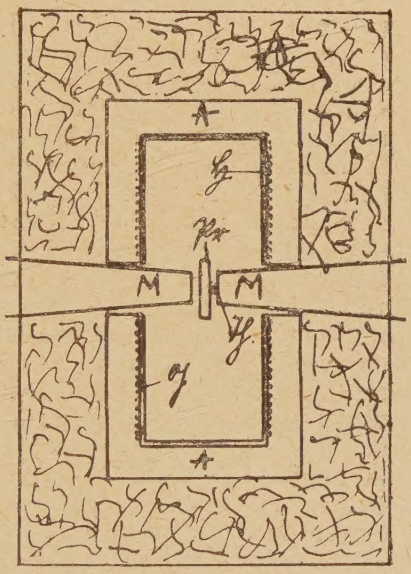


P = Primärkreis — G_1 = Galvanometer im Prim. = Kreis
H = Hallkreis — G_2 = Galvanometer im Hall = Kreis
K = Kompensationskreis — B = Brücke zum Kurzschließen d. Galvanom. G_2
Hz = Heizstromkreis — R = Rheostat; Pr. = Präparat; W = Widerstand
A = Ampèremeter

Hallelektroden entsteht, wurde kompensiert. Die Kompensation mußte natürlich der Empfindlichkeit des Galvanometers G 2 angepaßt werden und konnte durch Stöpseln bis herunter auf 0,1 Ω, durch Parallelschalten von Regulierwiderständen und durch Abzweigen zum Hallkreis aufs schärfste erfolgen. Geheizt wurde mit einem elektrischen Widerstandsofen. Die Anordnung war so getroffen, daß die Pole des Elektromagneten bis auf etwa 1,5 cm Abstand voneinander in den Ofen hineinragten, so daß sich zwischen den Polen nur das Präparat mit einem Thermometer befand

Figur 4

Pr = Präparat
M = Magnetpole
H = Heizdraht
Th = Thermometer
G = Glimmer
A = Asbestlage



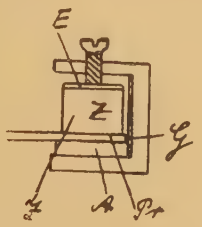
(Fig. 4). Die Temperatur konnte bis auf $^1/_{10}$ Grad genau abgelesen werden. Der Ofen war in den Elektromagneten eingebaut. Bei jedem Versuche brauchte nur das Präparat durch eine obere Oeffnung, die die Länge des Präparates hatte, hineingestellt werden, so daß, wenn der Verschluß angebracht war, einerseits das Präparat senkrecht in der Mitte zwischen den Polen stand, die Kraftlinien müssen ja senkrecht die Fläche des Präparates schneiden, andererseits die Pole genau symmetrisch zur Mitte des Präparates sich befanden (s. Fig. 2 u. 4). Den Querschnitt des Heizofens zeigt Fig. 4. Um einen rechteckigen Messingkasten war zunächst eine dünne Asbestlage gelegt und hierum Heiz-

draht, von den Enden bis nach der Oeffnung gewickelt, und das Ganze mit einer dicken Asbestschicht umgeben. Um den Wärmeverlust nach außen möglichst zu unterbinden, war dieser Ofen, nachdem er eingebaut war, noch mit einem zweiten lose ausgepolsterten, dicken Asbestkasten umgeben. Innen war er mit mehreren Lagen Glimmer, der vorher mit Salpetersäure und Alkohol gereinigt war, ausgeklebt, so daß vollkommene Isolation vorhanden war. Die Zuleitungsdrähte zu den Elektroden des Präparates waren beim Durchgang durch den Verschlußdeckel mit Glasröhren umgeben, um auch hier eine vollkommene Isolation zu erhalten. Der Heizstrom wurde einer 220 V. starken Akkumulatorenbatterie entnommen. Durch Hintereinander- und Parallelschalten von Schiebewiderständen und dauerndes Regulieren konnte die Temperatur während einer Messung konstant gehalten werden. Die Feldstärke des Elektromagneten wurde mit der Induktionsspule und mit der Wismutspirale von Hartmann und Braun bestimmt. Beide Messungen ergaben übereinstimmende Resultate. Zu erwähnen ist noch, daß die ganze Apparatur, die Galvanometer, Rheostate u. s. w., auf paraffinierten Glasplatten standen; denn die Isolation mußte wegen des sehr kleinen Hallstromes und des sehr empfindlichen Galvanometers G 2 eine sehr hohe sein. Außerdem war das empfindliche Galvanometer, da es die geringsten Thermoströme anzeigte, in dicke Watte eingepackt. Sämtliche Drähte waren Lichtleitungsdrähte mit der bekannten Isolation, die noch isoliert aufgehängt waren. Die Messungen wurden bei einer Temperatur zwischen 180^0 und 184^0 ausgeführt, da sich die Temperatur für diesen Bereich mit den mir zur Verfügung stehenden Widerständen am besten konstant einregulieren ließ. Auf die vielen Schwierigkeiten der Messung, die ich zu überwinden hatte, bevor ich einwandfreie Werte erhielt, gehe ich nur kurz ein. Gleich zu Beginn der Versuche zeigte es sich, daß sich in den dünnen Schichten sehr schnell Dendriden ausbildeten, die jede Messung illusorisch machten. Diese Schwierigkeit ließ sich nach dem Tubandt'schen Verfahren[10]) beseitigen, indem man zwischen Elektroden und Präparat Silberjodidzylinder von 1 cm Durchmesser und ungefähr 1 cm Höhe einschaltet. Wie seine Versuche zeigen, reiht sich beim Jodsilber bei völliger Reinheit des Materials das Silber im Kathodenzylinder nicht zu Fäden aneinander, sondern scheidet sich in kohärenter Form an der Kathode ab. In betreff der Darstellung des absolut reinen AgJ verweise ich auf die Ausführungen daselbst[10]).

Tatsächlich kam ich durch Anwendung derartiger Zylinder zum Ziel. Um dieselben auf die leicht verletzbare Silberjodidschicht zu bringen und einen guten Kontakt auch oberhalb des Umwandlungspunktes, wobei sich das AgJ zusammenzieht, zu haben, benutzte ich folgende Vorrichtung:

Figur 5

Pr = Präparat
A = Asbestlage
Z = Zylinder
G = Glimmer
E = Elektrode



Auf den unteren Schenkel eines genau rechtwinkeligen U-förmigen Messingstückes (s. Fig. 5) wurde ein aufgelockertes Asbeststück A und hierauf das Präparat mit dem Zylinder Z und der Elektrode E gebracht. Mittels der Schraube, die durch den oberen Schenkel führt, konnten Präparat, Zylinder und Elektrode beliebig stark gegeneinander gepreßt werden. Den Druck nehmen die vier unter dem Präparat an den betreffenden Stellen liegenden Asbeststücke auf und verhindern so durch ungleiches Anziehen der Schrauben das Auftreten einer Spannung, die schon beim Montieren oder sonst beim Erhitzen des Präparates das Glas zerbrechen würde. Außerdem geben die Asbeststücke durch leichte Federung einen vollständigen Kontakt zwischen Präparat, Zylindern und Elektroden, wenn sich das Jodsilber bei der Umwandlung zusammenzieht. Hat die Schraube im oberen Schenkel eine leichte Führung, stehen die drei Schenkel des Messingstückes genau senkrecht aufeinander und Grund- und Deckfläche des Zylinders genau senkrecht zu ihrer Achse, so wirkt beim Anziehen der Schraube der Druck in Richtung der Zylinderachse und senkrecht zum Präparat. Seitenkräfte, die ein Verschieben des Zylinders auf dem Präparat bewirken, konnten bei vorsichtigem Anziehen vermieden werden. Nachdem so die vorläufigen störenden Einflüsse beseitigt worden waren, wurde ein Präparat mit den Silberjodidzylindern auf ca. 180° erhitzt, und der Primärstrom hindurchgeschickt. Es zeigte sich ein Ausschlag, der mehrere Stunden konstant blieb und so weitere Messungen gestattete. Es trat aber jetzt eine neue Schwierigkeit auf. Waren die Elektroden ganz symmetrisch angeordnet, und kompensierte man den Querstrom

genau auf 0, dann änderte er plötzlich seine Richtung und floß mit dem Kompensationsstrom. Diese Beobachtung konnte ich stets bei praktisch symmetrischer Anordnung machen. Diese Schwierigkeit wurde dadurch beseitigt, daß ich die Elektroden des Kompensationsstromes ein wenig unsymmetrisch anordnete (s. Fig. 2). Um geringe Spannungsschwankungen des Primär-, Kompensation- und Heizstromes, die bei der häufigen mehrstündigen Belastung der Batterien auftreten konnten, auszuschließen, wurden die einzelnen Batterien oft geladen. Die Temperaturschwankungen, durch mehr oder weniger starke Ausstrahlung des Heizofens und des Elektromagneten, dessen Pole ja in den Ofen hineinragten und so zum Teil miterwärmt wurden, hervorgerufen, ließen sich nicht ganz beseitigen und konnten nur durch dauerndes Regulieren an den Schiebewiderständen auf ein Minimum herabgedrückt werden, die aber eine Fehlerquelle darstellten, welche die Messungen ganz erheblich erschwerte. Nachdem so die Fehlerquellen in der Apparatur möglichst beseitigt waren, galt es noch die Güte der AgJ-Schichten und der Kontakte zu prüfen. Dies geschah, indem ich den spezifischen Widerstand in den beiden zueinander senkrechten Richtungen (s. Fig. 2) maß; war er überall gleich, so waren sicher die Kontakte gut und das Präparat nicht durch Risse verletzt.

§ 4. Die Ausführung der Messungen. Die Ausführung der Messungen geschah jetzt in folgender Weise: Ich bestimmte zuerst die Nullpunkte der beiden Galvanometer, regulierte die Temperatur auf irgendeinen Punkt ein, schaltete dann den Primärstrom ein und kompensierte den Querstrom bis auf Null. Da nun in der Regel die Temperatur um den Einstellungspunkt, und damit das empfindliche Galvanometer um seinen Nullpunkt schwankte, mußte ich solange regulieren und kompensieren, bis die Konstanz der Temperatur erreicht war. Hatte ich eine Messung gemacht, so schaltete ich das Magnetfeld aus, um den Nullpunkt des Galvanometers und damit eine Leitfähigkeitsänderung festzustellen. War die Temperatur nun noch konstant, so konnte gleich eine zweite Messung angeschlossen, wenn nicht, so mußte sie auf den alten Einstellungspunkt wieder einreguliert werden; denn die Temperatur, die für die erste Messung einmal gewählt ist, muß natürlich für die ganze Meßreihe beibehalten werden. Gerade die Einregulierung auf dieselbe Temperatur und deren Konstanz erfordern viel Zeit und Geduld. Eine Versuchsreihe nahm eine Zeit bis zu

12 Stunden in Anspruch. Jede Messung wurde mehrfach wiederholt, um eine genaue Kontrolle der Richtigkeit der Werte zu haben. Reihen mit großen Unterschieden vom Mittelwert wurden verworfen, da sie von Leitfähigkeitsänderungen beeinflußt waren. Jedes Präparat wurde nur einmal gebraucht; denn die Volumänderung des Jodsilbers beim Umwandlungspunkt rief Risse hervor und dadurch eine Widerstandsänderung. Aus denselben Gründen wurden auch die AgJ-Zylinder nur einmal benutzt.

§ 5. Die Messungen. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir, wie es mir anfangs schien, einwandfrei den Hallstrom zu erhalten. In der nachfolgenden Tabelle gebe ich einen Versuch, der die Abhängigkeit der

$t = 183{,}9^0$ C; $d = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm $I = 7{,}34 \cdot 10^{-4}$ Ampère	
H	e
1232,6	$3{,}35 \cdot 10^{-5}$
2370,6	6,70
3140,1	8,76
3552,0	10,05
3860,8	10,83
4144,0	11,62

EMK des Hallstromes von der magnetischen Feldstärke bei konstanter Temperatur und konstanter Primärstromstärke zeigt. In der Tabelle bedeuten H die magnetische Feldstärke in Gauß, I die Primärstromstärke in Ampère, e die EMK des Hallstromes in Volt, t die Temperatur und d die Schichtdicke in cm. Hieraus berechnet sich der Hall-Koeffizient R zu 1,72 CGS, wenn $R = \frac{e \cdot d}{I \cdot H}$ und alle Größen in CGS ausgedrückt werden.

Es fiel mir aber auf, daß die nachfolgend untersuchten Präparate keinen Hallstrom gaben, und daß ich erst nach längerer Zeit wieder ein Präparat erhielt, das deutlich den Effekt zeigte. Es wurde darauf die Methode des Jodierens abgeändert, indem ich im Vakuum und bei höherer Temperatur das Jod lange auf die Silberschicht wirken ließ. Alle diese Präparate zeigten keinen Effekt.

Da die Präparate, welche ein positives Resultat gaben, nicht allzulange jodiert waren, so war wahrscheinlich noch eine dünne, mit bloßem Auge nicht sichtbare Silberschicht zurückgeblieben, die den Halleffekt hervorgerufen haben muß. Jedenfalls geht aus meinen Versuchen mit vollkommen reinem Jodsilber hervor: Mit den mir zur Verfügung stehenden Mitteln konnte ein Hallstrom bei einer Temperatur von ca. 180°—185° C. nicht nachgewiesen werden.

Donnan[11]) gelangt für einen unvollständig dissoziierten Elektrolyten zu der Gleichung (siehe auch Einleitung):

$$\frac{de}{dz} = \frac{\omega \cdot \varepsilon}{L+M} (L v - M u) \cdot H \frac{d\pi}{dx} .$$

Hier in dem Fall des regulären Jodsilbers, da v=0, geht die Gleichung über in:

$$\frac{de}{dz} = - \omega \varepsilon . u . \frac{M}{L+M} \cdot H \frac{d\pi}{dx} = \omega . \varepsilon . |u| \frac{M}{L+M} \cdot H \frac{d\pi}{dx},$$

wobei $L = \frac{2 G \Phi' (c)}{u} + 1$ und $M = \frac{2 G \Phi' (c)}{v} + 1$.

Da $\frac{2 G \Phi' (c)}{v} \to \infty$ für $v \to 0$, so wird M sehr groß und geht nach ∞ für $v \to 0$. Es wird also $L \ll M$, so daß wir L gegen M vernachlässigen können. Es wird dann

$$\frac{de}{dz} = \omega . \varepsilon . |u| . \frac{M}{M} . H . \frac{d\pi}{dx} = \omega . \varepsilon . |u| . H . \frac{d\pi}{dx}$$

oder

$$\frac{e}{z} = \omega . \varepsilon . |u| . H . \frac{\pi}{x}.$$

Würde nun bei dem oben angegebenen Versuche e der Halleffekt in vollkommen reinem Silberjodid sein, so berechnete sich aus dieser letzten Gleichung die Wanderungsgeschwindigkeit des Ag-Ions zu $6{,}15 \cdot 10 \frac{^{-2}\ cm\ sec^{-1}}{Volt\ cm^{-1}}$. Da ich aber bei Präparaten mit vollkommen reinem Silberjodid keinen Hallstrom gefunden habe, so ergibt sich für die Wanderungsgeschwindigkeit des Ag-Ions ein Wert, der jedenfalls kleiner ist als 10^{-2} cm sec^{-1}. Tubandt hat auf anderem Wege, wie schon anfangs erwähnt worden ist, den Wert $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm sec^{-1} bei 145° gefunden.

Das hochempfindliche Galvanometer ist mir von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, die Akkumulatoren sind mir von der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt worden. Ich spreche beiden Gesellschaften dafür meinen herzlichsten Dank aus.

Besonderen Dank aber schulde ich Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine stete Hilfe.

---

1) H. Bagard, Journ. de Phys. (3) 5 p. 499, 1896.

2) A. Roiti, Atti dell R. Acc. dei Lincei 12 p. 397, 1882.

3) F. Florio, Il nuovo Cimento 4 p. 106, 1896.

4) F. G. Donnan, Phil. Mag. 46 p. 465, 1898.

5) C. Tubandt u. E. Lorentz, Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 87, p. 560, 1914.
C. Tubandt u. S. Eggert, Zeitschrift für anorgan. Chemie, Bd. 110, p. 196, 1920.

6) C. Tubandt, Zeitschrift für anorgan. u. allgem. Chemie, Bd. 115, p. 105, 1921.

7) F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik, p. 36, 14. Aufl.

8) C. Tubandt u. E. Lorentz, Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 87, p. 560, 1914.

9) vgl. K. Baedecker, Annalen d. Physik, Bd. 29, p. 579, 1909.

10) C. Tubandt, Zeitschrift für anorgan. u. allgem. Chemie, Bd. 115, p. 105, 1921.

11) F. G. Donnan, Phil. Mag. and Journ. of Science 2 p. 465, 1898.

Lebenslauf.

Als Sohn des Eisenbahnschaffners August Brinkmann aus Neesen, Kreis Minden, und seiner Frau Karoline, geb. Sudmeier, wurde ich am 6. September 1903 in Neesen geboren. In meinem Heimatsorte besuchte ich die Volksschule, in Minden die Mittelschule und in Bielefeld und Minden die Oberrealschule. Im März 1923 bestand ich die Reifeprüfung an der Oberrealschule zu Minden. Dann besuchte ich die Technische Hochschule zu Hannover, um das Bauingenieurwesen zu studieren. Seit Ostern 1925 studiere ich in Münster i. Westf. Physik und Mathematik.